



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 A01N 25/00, 25/24, 43/50, 37/52</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/46092</p> <p>(43) 国際公開日 1997年12月11日(11.12.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01924</p> <p>(22) 国際出願日 1997年6月6日(06.06.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/166674 1996年6月7日(07.06.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴木雅博(SUZUKI, Masahiro)(JP/JP) 谷三千男(TANI, Michio)(JP/JP) 佐藤恵一(SATO, Keiichi)(JP/JP) 〒421-04 静岡県榛原郡榛原町坂部62-1 日本曹達株式会社 榛原農業研究所内 Shizuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: AGRICULTURAL CHEMICAL COMPOSITION WITH IMPROVED RAINDROP RESISTANCE</p> <p>(54)発明の名称 耐雨性を改良した農薬組成物</p> <p>(57) Abstract An agricultural chemical composition with an improved raindrop resistance, comprising 0.1-70 wt.% of the active ingredient and 10-50 wt.% of sorbitan trioleate.</p>		

(57) 要約

本発明は、組成物の中に、農薬活性成分 0.1～70 重量%、およびソルビタ  
ントリオレートを 10～50 重量%配合したことを特徴とする耐雨性を改良し  
た農薬組成物である。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CD	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	LC	セントルシア	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア			SD	スーダン		
				SE	スウェーデン		

## 明 細 書

## 耐 雨 性 を 改 良 し た 農 薬 組 成 物

## 技術分野：

本発明は、ソルビタントリオレエートを農薬活性成分に配合してなる耐雨性の著しく改良された農薬組成物に関する。

## 背景技術：

殺虫剤、殺菌剤等の農薬活性成分は、その物性や目的により乳剤、乳濁剤、水和剤、懸濁剤、顆粒状水和剤等に加工され、実用化されている。農薬活性成分の残効性低下の原因として、植物の成長による植物葉面上での農薬活性成分の希釈、葉面上での農薬活性成分の光分解、降雨による葉面上からの農薬活性成分の流出等があり、病気、害虫による被害を最小にし、作物の品位を保つために、農作物に対して過剰な農薬の散布が行われている。農薬の過剰散布は、散布者に多大の労力及び経済的負担を強いるだけではなく、環境汚染をも引き起こしている。

この為、農薬の使用量を少しでも減らすために様々な手段が近年研究されている。前記の薬剤の効力が降雨により低下することを防ぐ方法としては、例えば、特開昭54-80423号公報には、 $\alpha$ 澱粉を含有することにより、耐雨性良好な農薬塗布剤に関する記載があり、特開昭59-172401号公報には、粉末状樹脂を配合することにより耐雨性を改良した水和剤、特開平2-40301号公報には、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等を配合することにより固着性を高め耐雨性を改良した顆粒状水和剤の記載がある。

また、特開平1-190610号公報には、ソルビタントリオレエートを1重量%～10重量%含有させた農薬組成物が記載されている。しかしながら、製剤に耐雨性を付与する目的で、製剤中にソルビタントリオレエートを10重量%～50重量%という高含有させた農薬組成物については、何ら記載はない。

## 発明の開示：

本発明は、農薬活性成分の残効性向上が要求される場合、葉面上での農薬活性成分の耐雨性改良により、残効性に優れた農薬組成物を提供することを目的とする。

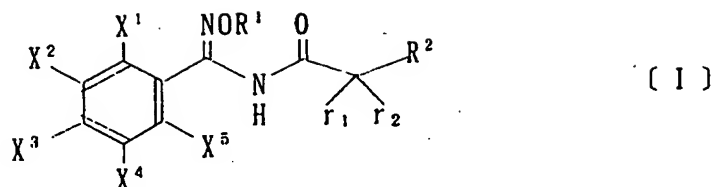
本発明者らは、かかる課題を達成すべく鋭意検討した結果、ソルビタントリオ

レエートを農薬活性成分に 10 重量%～50 重量%配合して得た、例えば乳剤、乳濁剤、水和剤、懸濁剤、顆粒状水和剤などの製剤形態の農薬組成物が、優れた耐雨性を有することを見だし、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する

本発明は、(1) 組成物全体に対して、農薬活性成分 0.1～70 重量%、およびソルビタントリオレエート 10～50 重量%を含有することを特徴とする農薬組成物、(2) 乳剤全体に対して、農薬活性成分 0.1～70 重量%、乳化剤 1～30 重量%、ソルビタントリオレエート 10～50 重量%、および溶媒を含有することを特徴とする乳剤、(3) 乳濁剤全体に対して、農薬活性成分 0.1～70 重量%、乳化剤 1～30 重量%、ソルビタントリオレエート 10～30 重量%、水および非極性溶媒を含有することを特徴とする乳濁剤、(4) 水和剤全体に対して、農薬活性成分 0.1～70 重量%、濡れ剤 0.1～10 重量%、分散剤 0.5～20 重量%、ソルビタントリオレエート 10～50 重量%、および増量剤を含有することを特徴とする水和剤、(5) 懸濁剤全体に対して、農薬活性成分 0.1～70 重量%、濡れ剤 0.1～10 重量%、分散剤 0.5～20 重量%、ソルビタントリオレエート 10～50 重量%、および水含有することを特徴とする懸濁剤、および(6) 顆粒水和剤全体に対し、農薬活性成分 0.1～70 重量%、濡れ剤 0.1～10 重量%、分散剤 0.5～20 重量%、ソルビタントリオレエート 10～30 重量%、および増量剤を含有することを特徴とする顆粒状水和剤である。

本発明に用いる農薬活性成分は、各種剤型に適した物理化学的な性質を有するものであれば特に制限はない。乳剤及び乳濁剤では溶媒に可溶な農薬活性成分、例えば、トリフルミゾール (triflumizole)、フルアジナム (fluazinam)、ペフラゾエート (pefurazoate)、プロクロラズ (prochloraz)、プロピコナゾール (propiconazole)、ミクロブタニル (myclobutanil)、トリアジメフォン (triadimefon)、ビテルタノール (bitertanol)、イマザリル (imazalil)、フェナリモル (fenarimol)、チアベンダゾール (thiabendazole) や、本出願人により開示されている WO 96/19442 号公報に記載のベンズアミドキシム化合物〔下記一般式 (1) に示す化合物〕等が挙げられる。



〔式中、 $R^1$  は、置換されてもよい  $C1 - C4$  アルキル基、置換されてもよい  $C2 - C4$  アルケニル基または置換されてもよい  $C2 - C4$  アルキニル基を示し、 $R^2$  は、置換基を有していてもよいフェニル基または置換基を有していてもよいヘテロ環を示し、

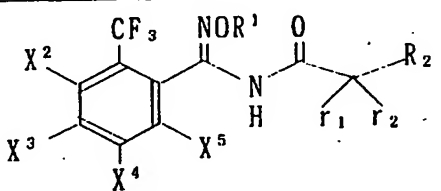












$X^1$  は、 $C1 - C4$  ハロアルキル基を示し、

$X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$  は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C1 - C4$  アルキル基、 $C1 - C4$  ハロアルキル基、 $C1 - C4$  アルコキシ基、 $C1 - C4$  ハロアルコキシ基、 $C1 - C4$  アルキルチオ基、 $C1 - C4$  アルキルスルフィニル基、 $C1 - C4$  アルキルスルホニル基、ニトロ基、アミノ基または  $C1 - C4$  アルキルカルボニルアミノ基を示し、

$r_1$ 、 $r_2$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C1 - C4$  アルキル基、 $C1 - C4$  ハロアルキル基、 $C1 - C4$  アルコキシ基、 $C1 - C4$  アルキルチオ基またはアミノ基を表し、また、 $r_1$ 、 $r_2$  は、一緒になってカルボニル基を形成してもよい。〕

式 ( I ) に示す化合物の具体例を第 1 表に示す。

第 1 表

 $(r_1, r_2 = H)$						
No.	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	H	H	F	F	CH <sub>2</sub> - 	Ph
2	H	H	Cl	F	CH <sub>2</sub> - 	Ph
3	H	H	F	Cl	CH <sub>2</sub> - 	Ph
4	H	H	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> - 	Ph
5	H	H	F	F	CH <sub>2</sub> - 	2-F-Ph
6	H	H	Cl	F	CH <sub>2</sub> - 	2-F-Ph
7	H	H	F	Cl	CH <sub>2</sub> - 	2-F-Ph
8	H	H	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> - 	2-F-Ph
9	H	H	F	F	CH <sub>2</sub> - 	2-F-5-Me-Ph
10	H	H	Cl	F	CH <sub>2</sub> - 	2-F-5-Me-Ph
11	H	H	F	Cl	CH <sub>2</sub> - 	2-F-5-Me-Ph
12	H	H	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> - 	2-F-5-Me-Ph
13	H	H	F	F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ph
14	H	H	Cl	F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ph

No.	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
15	H	H	F	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ph
16	H	H	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ph
17	H	H	F	F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-Ph
18	H	H	Cl	F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-Ph
19	H	H	F	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-Ph
20	H	H	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-Ph
21	H	H	F	F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-5-Me-Ph
22	H	H	Cl	F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-5-Me-Ph
23	H	H	F	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-5-Me-Ph
24	H	H	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2-F-5-Me-Ph

これらの農薬活性成分の添加量に対しては特に制限はないが、 $-10^{\circ}\text{C}$ 程度の保存で結晶が析出しない量以下が好ましい。

水和剤及び懸濁剤では、融点が高い農薬活性成分、例えば、トリフルミゾール、フルアジナム、プロピコナゾール、ヘキシチアゾクス (hexythiazox)、オキシソリニック酸 (oxolinic acid)、チオファネートメチル (thiophanate-methyl)、チウラム (thiuram) および本出願人らにより開示されている WO 96/19442 号公報に記載のベンズアミドキシム化合物 (前記一般式 (I) に示され、第 1 表に例示した化合物) 等が挙げられる。添加量に対しては特に制限はないが、好ましくは 70 重量%以下である。

顆粒状水和剤では、スプレードライヤー法では、チオファネートメチルのように融点が  $120^{\circ}\text{C}$  以上の農薬活性成分が好ましく、攪拌造粒法及び押し出し造粒

法では、常温で固体の農薬活性成分、例えば、トリフルミゾール、フルアジナム、プロピコナゾール、ヘキシチアゾクス、オキシリニック酸、チオファネートメチル、チウラムおよび本出願人らにより開示されているWO 96/19442号公報に記載のベンズアミドキシム化合物（前記一般式（I）に示され、第1表に例示した化合物）等が挙げられる。添加量に対しては特に制限はないが、好ましくは70重量%以下である。

本発明では様々な形で界面活性剤が用いられる。乳剤、乳濁剤では乳化剤として用いられ、例えば、ポリオキシエチレンが付加したアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンが付加したアルキルエーテル、ポリオキシエチレンが付加した高級脂肪酸エステル等があり、これらの1種又は2種以上の混合物でも使用することができる。

また、乳剤、乳濁剤ではエマルジョンを安定化させるために保護コロイド剤を0.1～10重量%添加することもできる。例えば、ポリオキシエチレンが付加したソルビタン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンが付加したトリステリルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンが付加したアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩等があり、これらの1種又は2種以上の混合物でも使用することができる。

水和剤、懸濁剤、顆粒状水和剤では、濡れ剤と分散剤として用いられ、例えば、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンが付加したトリステリルフェニルエーテル、ポリカルボン酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルムアルデヒド縮合物、イソブチレン-無水マレイン酸の共重合体等があり、これらの1種又は2種以上の混合物でも使用することができる。

本発明に用いられる溶媒としては、例えば、アイソバーL、アイソバーV、エクゾールD-100（エクソン化学株式会社製）などの石油系直鎖炭化水素、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ソルベッソ200（エクソン化学株式会社製）などの石油系芳香族炭化水素、エキセパールMC、エキセパールL-OL（花王株式会社製）などの植物由来のオイル及びこれら加水分解物のエステル類等



の非極性溶媒と、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒などを挙げることで、これらの1種又は2種以上の混合物でも使用することができる。

本発明に用いる増量剤とは、例えば、塩化カリウム、炭酸カリウム、リン酸塩、リン酸水素塩、硫酸アンモニウム、尿素などの無機塩、クニライト201、クニライトB-106（クニミネ工業株式会社製）などの珪藻土、S A-Mクレー（関東ベントナイト株式会社製）などのパイロフィライト系あるいは、ジークライトAT（ジークライト株式会社製）などのカオリナイト系クレー等で1種又は2種以上の混合物でも使用することができる。

吸油性の高い増量剤とは、ソルビタントリオレエートを吸着しうる物質をいい、例えば、珪藻土、酸化珪素等を挙げることで、これら1種又は2種以上の混合物でも使用することができる。

本発明の製剤には、寒冷地仕様として凍結防止剤を添加することもできる。凍結防止剤として、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合物でも使用することができる。

また、乳濁剤、懸濁剤の農薬活性成分の粒子の沈降・分離及びソルビタントリオレエートの乳化粒子の分離を防止するため、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びその金属塩、ポリビニルアルコール、天然ガム類等の増粘剤を添加することも可能である。

本発明の農薬製剤において、使用される各成分の量は、農薬活性成分の種類等により異なるが、乳剤では農薬活性成分は0.1～70重量%、好ましくは0.1～30重量%、乳化剤、保護コロイド剤は1～30重量%、好ましくは5～15重量%、溶媒は20～80重量%、好ましくは30～70重量%、ソルビタントリオレエートは10～50重量%、好ましくは10～20重量%である。乳濁剤では、農薬活性成分は0.1～70重量%、好ましくは0.1～30重量%、乳化剤、保護コロイド剤は1～30重量%、好ましくは5～15重量%、溶媒は60重量%以下、好ましくは30重量%以下、ソルビタントリオレエートは10～50重量%、好ましくは10～20重量%、水は20～80重量%、好ましくは5

0～80重量%である。

水和剤では農薬活性成分は0.1～70重量%、好ましくは0.1～50重量%、濡れ剤、分散剤は0.6～30重量%、好ましくは5～15重量%、増量剤は20～80重量%、好ましくは30～70重量%、ソルビタントリオレートは10～30重量%、好ましくは10～20重量%である。懸濁剤では農薬活性成分は0.1～70重量%、好ましくは0.1～30重量%、濡れ剤、分散剤は0.6～30重量%、好ましくは5～15重量%、ソルビタントリオレートは10～50重量%、好ましくは10～20重量%、水は20～80重量%、好ましくは50～80重量%である。顆粒状水和剤では農薬活性成分は0.1～70重量%、好ましくは0.1～50重量%、濡れ剤、分散剤は0.6～30重量%、好ましくは5～15重量%、増量剤は20～80重量%、好ましくは30～70重量%、ソルビタントリオレートは10～30重量%、好ましくは10～20重量%である。

#### (製剤の製造)

本発明の農薬製剤としては、乳剤、乳濁剤、水和剤、懸濁剤、顆粒水和剤などがある。乳剤は農薬活性成分と乳化剤、必要に応じて保護コロイド剤、ソルビタントリオレートを溶媒に溶かすことによって製造する。乳濁剤は農薬活性成分と乳化剤、必要に応じて保護コロイド剤、ソルビタントリオレートを溶媒に溶かしたものを水に加え、乳化機で乳化粒子を生成することによって製造する。また、水には必要に応じて凍結防止剤を添加することができる。水和剤はソルビタントリオレートを吸油能の高い増量剤に吸着させ、農薬活性成分、濡れ剤、分散剤、増量剤を混合し、乾式粉碎により農薬活性成分及び増量剤を平均粒径が20 $\mu$ 以下に微細化することによって製造する。

懸濁剤は農薬活性成分と濡れ剤、分散剤、凍結防止剤、水、ソルビタントリオレートを混合し、湿式粉碎することにより農薬活性成分を平均粒径が10 $\mu$ 以下となるように微細化し、ソルビタントリオレートを乳化させる。あるいは、農薬活性成分と濡れ剤、分散剤、凍結防止剤、水を混合し、湿式粉碎することにより農薬活性成分を平均粒径が10 $\mu$ 以下となるように微細化し、ソルビタントリオレートを加え乳化機で乳化させることによって製造する。顆粒状水和剤は

、スプレードライヤー法では、農薬活性成分と濡れ剤、分散剤、水、ソルビタントリオレートを混合し、湿式粉碎することにより農薬活性成分を平均粒径が $20\mu$ 以下となるように微細化し、ソルビタントリオレートを乳化させ、スプレードライヤー装置で製造する。攪拌造粒法、押し出し造粒法では、ソルビタントリオレートを吸油能の高い増量剤に吸着させ、農薬活性成分、濡れ剤、分散剤、増量剤を混合し、乾式粉碎により農薬活性成分及び増量剤を平均粒径が $20\mu$ 以下となるように微細化し、攪拌造粒装置もしくは押し出し造粒装置で製造する。

発明を実施するための最良の形態：

#### (実施例)

次に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものでない。

#### 実施例 1

トリフルミゾール $160\text{ g}$ を石油系の溶媒ソルベッソ $150\text{ g}$ とシクロヘキサノン $100\text{ g}$ の混合溶媒に溶かし、オキシエチレンが付加したノニルフェニルエーテル $100\text{ g}$ 、ドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩 $20\text{ g}$ 、ソルビタントリオレートを $150\text{ g}$ を加えて加熱溶解し、乳剤を製造した。

#### 実施例 2

トリフルミゾール $110\text{ g}$ を石油系の溶媒ソルベッソ $150\text{ g}$ と $330\text{ g}$ に溶かし、オキシエチレンが付加したソルビタンモノオレートを $80\text{ g}$ 、ドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩 $10\text{ g}$ 、ソルビタントリオレートを $100\text{ g}$ を加え加熱溶解したものをグリセリン $50\text{ g}$ を溶かした蒸留水 $320\text{ g}$ に加え、ポリトロンで乳化させ、乳濁液を製造した。

#### 実施例 3

トリフルミゾール $160\text{ g}$ とジオクチルスルホサクシネートのナトリウム塩 $300\text{ g}$ 、リグニンスルホン酸のナトリウム塩 $100\text{ g}$ 、クレー $310\text{ g}$ の混合物に、珪藻土 $150\text{ g}$ と酸化珪素 $100\text{ g}$ の混合物に吸着させたソルビタントリオ

レエート 150 g を加え混合し、横型ジェットミル（直径 3.5 インチ）で乾式粉碎し、水和剤を製造した。

#### 実施例 4

トリフルミゾール 160 g とオキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 40 g、ポリカルボン酸のナトリウム塩 20 g、グリセリン 100 g、シリコン系消泡剤 10 g、ソルビタントリオレエート 150 g を蒸留水 520 g に加え混合し、アイガーモーターミル（EIGER JAPAN KK 製）で直径 1 mm のジルコンビーズを用いて湿式粉碎し、懸濁剤を製造した。

#### 実施例 5

トリフルミゾール 330 g とドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩 300 g、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物 70 g、リグニンスルホン酸のナトリウム塩 60 g、高級脂肪酸のカルシウム塩とナトリウム塩の混合物 5 g、塩化カリウム 105 g の混合物に、珪藻土 300 g に吸着させたソルビタントリオレエート 100 g を加え混合し、横型ジェットミル（直径 3.5 インチ）で乾式粉碎したものを、蒸留水 330 g 加え、BENCH KNEADER（入江商会 KK 製）で練り込み、ミクロ形顆粒製造機（筒井理化学器械 KK 製）で顆粒径 0.6 mm のそうめん状の造粒湿品を作り、送風乾燥機で 40℃ で 12 時間乾燥して、顆粒状水和剤を製造した。

#### 実施例 6

第 1 表に示された化合物（No. 1）110 g を石油系の溶媒ソルベッソ 200 570 g と N-メチルピロリドン 100 g の混合溶媒に溶かし、オキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 100 g、オキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテルフォスフェート 20 g、ソルビタントリオレエート 100 g を加えて加熱溶解し、乳剤を製造した。

#### 実施例 7

第1表に示された化合物 (No. 1) 55 g を石油系の溶媒ソルベッソ 200 330 g に溶かし、オキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 100 g, ソルビタントリオレエート 100 g を加えて加熱溶解したものをグリセリン 100 g を溶かした蒸留水 315 g に加え、ポリトロンで乳化させ、乳濁液を製造した。

#### 実施例 8

第1表に示された化合物 (No. 1) 110 g とラウリル硫酸のナトリウム塩 70 g, リグニンスルホン酸のナトリウム塩 100 g、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物 50 g、クレー 270 g の混合物に、珪藻土 300 g に吸着させたソルビタントリオレエート 100 g を加え混合し、横型ジェットミル (直径 3.5 インチ) で乾式粉碎し、水和剤を製造した。

#### 実施例 9

第1表に示された化合物 (No. 1) 110 g とオキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 40 g, ポリカルボン酸のナトリウム塩 20 g, グリセリン 100 g, シリコン系消泡剤 10 g, ソルビタントリオレエート 100 g を蒸留水 620 g に加え混合し、アイガーモーターミル (EIGER JAPAN KK 製) で直径 1 mm のジルコンビーズを用いて湿式粉碎し、懸濁剤を製造した。

#### 実施例 10

第1表に示された化合物 (No. 1) 110 g とアルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩 25 g、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩 20 g, リグニンスルホン酸のナトリウム塩 70 g、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物 140 g, 塩化カリウム 185 g の混合物に、ソルビタントリオレエート 100 g とオキシエチレンが付加したソルビタントリオレエート 50 g を吸着させた珪藻土 300 g を加え混合し、横型ジェットミル (直径 3.5 インチ) で乾式粉碎したものを、蒸留水 250 g 加え、BENCH

KNEADER（入江商会KK製）で練り込み、ミクロ形顆粒製造機（筒井理化学器械KK製）で顆粒径0.6 mmのそうめん状の造粒湿品を作り、送風乾燥機で40℃で12時間乾燥して、顆粒状水和剤を製造した。

#### 比較例 1

トリフルミゾール160 gを石油系の溶媒ソルベッソ150 620 gとシクロヘキサノン100 gの混合溶媒に溶かし、オキシエチレンが付加したノニルフェニルエーテル100 g、ドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩20 gを加えて加熱溶解し、乳剤を製造した。

#### 比較例 2

トリフルミゾール160 gを石油系の溶媒ソルベッソ150 570 gとシクロヘキサノン100 gの混合溶媒に溶かし、オキシエチレンが付加したノニルフェニルエーテル100 g、ドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩20 g、及びソルビタントリオレエート50 gを加えて加熱溶解し、乳剤を製造した。

#### 比較例 3

トリフルミゾール110 gを石油系の溶媒ソルベッソ150 330 gに溶かし、オキシエチレンが付加したソルビタンモノオレエート80 g、ドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩10 gを加え加熱溶解したものを、グリセリン50 gを溶かした蒸留水420 gに加え、ポリトロンで乳化させ、乳濁液を製造した。

#### 比較例 4

トリフルミゾール160 gとジオクチルスルホサキシネートのナトリウム塩30 g、リグニンスルホン酸のナトリウム塩100 g、クレー460 g、珪藻土150 gと酸化珪素100 gを加え混合し、横型ジェットミル（直径3.5インチ）で乾式粉碎し、水和剤を製造した。

## 比較例 5

トリフルミゾール 160 g とオキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 40 g、ポリカルボン酸のナトリウム塩 20 g、グリセリン 100 g、シリコン系消泡剤 10 g を蒸留水 670 g に加え混合し、アイガーモーターミル（EIGER JAPAN KK 製）で直径 1 mm のジルコンビーズを用いて湿式粉碎し、懸濁剤を得た。

## 比較例 6

トリフルミゾール 160 g とオキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 40 g、ポリカルボン酸ナトリウム塩 20 g、グリセリン 100 g、シリコン系消泡剤 10 g、及びソルビタントリオレート 50 g を蒸留水 620 g に加えて混合し、アイガーモーターミル（EIGER JAPAN KK 製）で、直径 1 mm のジルコンビーズを用いて湿式粉碎し、懸濁剤を得た。

## 比較例 7

トリフルミゾール 330 g とドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩 300 g、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物 70 g、リグニンスルホン酸のナトリウム塩 60 g、高級脂肪酸のカルシウム塩とナトリウム塩の混合物 5 g、塩化カリウム 205 g、珪藻土 300 g を加え、横型ジェットミル（直径 3.5 インチ）で乾式粉碎したものを、蒸留水 330 g 加え、BENCH KNEADER（入江商会 KK 製）で練り込み、マイクロ形顆粒製造機（筒井理化学器械 KK 製）で顆粒径 0.6 mm のそうめん状の造粒湿品を作り、送風乾燥機で 40℃ で 12 時間乾燥して、顆粒状水和剤を得た。

## 比較例 8

第 1 表に示された化合物（No. 1）110 g を石油系の溶媒ソルベッソ 200 67.0 g と N-メチルピロリドン 100 g の混合溶媒に溶かし、オキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 100 g、オキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテルフォスフェート 20 g を加えて加熱溶解し、

乳剤を製造した。

#### 比較例 9

第 1 表に示された化合物 (No. 1) 5.5 g を石油系の溶媒ソルベッソ 200 330 g に溶かし、オキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 100 g 加えて加熱溶解したものを、グリセリン 100 g を溶かした蒸留水 415 g に加え、ポリトロンで乳化させ、乳濁液を製造した。

#### 比較例 10

第 1 表に示された化合物 (No. 1) 110 g とラウリル硫酸のナトリウム塩 70 g、リグニンスルホン酸のナトリウム塩 100 g、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物 50 g、クレー 370 g、珪藻土 300 g を加え混合し、横型ジェットミル (直径 3.5 インチ) で乾式粉碎し、水和剤を製造した。

#### 比較例 11

第 1 表に示された化合物 (No. 1) 110 g とオキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル 40 g、ポリカルボン酸のナトリウム塩 20 g、グリセリン 100 g、シリコン系消泡剤 10 g を蒸留水 720 g に加え混合し、アイガーモーターミル (EIGER JAPAN KK 製) で直径 1 mm のジルコンビーズを用いて湿式粉碎し、懸濁剤を製造した。

#### 比較例 12

第 1 表に示された化合物 (No. 1) 110 g とアルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩 25 g、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩 20 g、リグニンスルホン酸のナトリウム塩 70 g、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物 140 g、塩化カリウム 335 g、珪藻土 300 g を加え、横型ジェットミル (直径 3.5 インチ) で乾式粉碎したものを、蒸留水 330 g 加え、BENCH KNEADER (入江商会 KK 製) で練り込み



、マイクロ形顆粒製造機（筒井理化学器械KK製）で顆粒径0.6 mmのそうめん状の造粒湿品を作り、送風乾燥機で40℃で12時間乾燥して、顆粒状水和剤を製造した。

（発明の効果）

試験例

各農薬組成物を水道水で500倍希釈し、キュウリ葉（片面の表面積が約100 cm<sup>2</sup>）にマイクロシュリンジで0.5マイクロリッターずつ計1.00マイクロリッター添付した。キュウリ葉を約30度に傾け、人工降雨装置 ARTIFICIAL RAINDROP GENERATOR DIK-600（DAIKIRIKA KOGYO KK製）で1時間に30ミリリッターの雨を2時間降らした。風乾後、アセトニトリルでキュウリ葉からトリフルミゾールを抽出し、液体クロマトグラフ法でトリフルミゾールの付着量を分析し、残存率（降雨後のトリフルミゾールの付着量／降雨前のトリフルミゾールの付着量×100）について調べた。これらの結果を第2表に示した。

第 2 表

実験	残存率 (%)
実施例 1	6 5
実施例 2	7 5
実施例 3	6 8
実施例 4	8 8
実施例 5	7 1
実施例 6	5 5
実施例 7	5 7
実施例 8	6 2
実施例 9	7 7
実施例 1 0	6 0
比較例 1	3 2
比較例 2	3 0
比較例 3	2 4
比較例 4	2 4
比較例 5	4 2
比較例 6	4 0
比較例 7	1 8
比較例 8	2 1
比較例 9	2 3
比較例 1 0	3 6
比較例 1 1	3 9
比較例 1 2	4 1

第 2 表から、ソルビタントリオレートを高含有した本発明の農薬組成物は、対照のソルビタントリオレートを添加していない農薬組成物に比べて、耐雨性は著しく改良されていることが明らかである。

産業上の利用可能性：

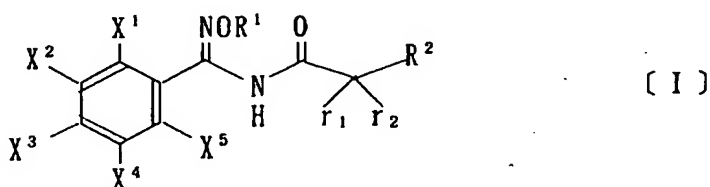
以上説明したように、本発明は、葉面上での農薬活性成分の耐雨性改良により、残効性に優れた農薬組成物を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 組成物全体に対して、農薬活性成分0.1～70重量%、およびソルビタントリオレート10～50重量%を含有することを特徴とする農薬組成物。
2. 乳剤全体に対して、農薬活性成分0.1～70重量%、乳化剤1～30重量%、ソルビタントリオレート10～50重量%、および溶媒を含有することを特徴とする乳剤。
3. 乳濁剤全体に対して、農薬活性成分0.1～70重量%、乳化剤1～30重量%、ソルビタントリオレート10～50重量%、水および非極性溶媒を含有することを特徴とする乳濁剤。
4. 水和剤全体に対して、農薬活性成分0.1～70重量%、濡れ剤0.1～10重量%、分散剤0.5～20重量%、ソルビタントリオレート10～30重量%、および増量剤を含有することを特徴とする水和剤。
5. 農薬活性成分と濡れ剤、分散剤、増量剤、吸油能の高い増量剤に吸着させたソルビタントリオレートを含有し、かつ、農薬活性成分の平均粒径が20 $\mu$ 以下である4項記載の水和剤。
6. 懸濁剤全体に対して、農薬活性成分0.1～70重量%、濡れ剤0.1～10重量%、分散剤0.5～20重量%、ソルビタントリオレート10～50重量%、および水を含有することを特徴とする懸濁剤。
7. 農薬活性成分と濡れ剤、分散剤、ソルビタントリオレートおよび水を含有し、かつ、農薬活性成分の平均粒径を10 $\mu$ 以下として、ソルビタントリオレートを乳化したことを特徴とする6項記載の懸濁剤。
8. 顆粒水和剤全体に対し、農薬活性成分0.1～70重量%、濡れ剤0.1～10重量%、分散剤0.5～20重量%、ソルビタントリオレート10～30重量%、および増量剤を含有することを特徴とする顆粒状水和剤。
9. 農薬活性成分と濡れ剤、分散剤、増量剤、ソルビタントリオレートを含有し、かつ、農薬活性成分の平均粒径が20 $\mu$ 以下として、スプレードライヤー法で製造した8項記載の顆粒状水和剤。
10. 農薬活性成分と濡れ剤、分散剤、増量剤、吸油能の高い増量剤に吸着させたソルビタントリオレートを混合し、かつ、農薬活性成分の平均粒径を20 $\mu$

以下として、攪拌造粒法もしくは押し出し造粒法で製造した 8 項記載の顆粒状水和剤。

11. 農薬活性成分が、トリフルミゾールまたは式〔I〕



〔式中、R¹ は、置換されてもよい C₁ - C₄ アルキル基、置換されてもよい C₂ - C₄ アルケニル基または置換されてもよい C₂ - C₄ アルキニル基を示し、R² は、置換基を有していてもよいフェニル基または置換基を有していてもよいヘテロ環を示し、

X¹ は、C₁ - C₄ ハロアルキル基を示し、

X²、X³、X⁴、X⁵ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁ - C₄ アルキル基、C₁ - C₄ ハロアルキル基、C₁ - C₄ アルコキシ基、C₁ - C₄ ハロアルコキシ基、C₁ - C₄ アルキルチオ基、C₁ - C₄ アルキルスルフィニル基、C₁ - C₄ アルキルスルホニル基、ニトロ基、アミノ基または C₁ - C₄ アルキルカルボニルアミノ基を示し、

r₁、r₂ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁ - C₄ アルキル基、C₁ - C₄ ハロアルキル基、C₁ - C₄ アルコキシ基、C₁ - C₄ アルキルチオ基またはアミノ基を表し、また、r₁、r₂ は、一緒になってカルボニル基を形成してもよい。〕

で示されるベンズアミドキシム化合物である、1～10 項記載の組成物

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01924

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1<sup>6</sup> A01N25/00, 25/24, 43/50, 37/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1<sup>6</sup> A01N25/00, 25/24, 43/50, 37/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-352704, A (Monsanto Europe S.A.), December 7, 1992 (07. 12. 92), Claim 2; examples 6, 7 & EP, 498785, A1	1 - 11
X	JP, 55-167204, A (Kao Soap Co., Ltd.), December 26, 1980 (26. 12. 80), Claim; page 5, lower left column, line 4 to page 7, last line (Family: none)	1 - 11
X	JP, 3-130202, A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), June 4, 1991 (04. 06. 91), Claim; page 5, lower left column, line 12 to lower right column, line 6; page 8, upper left column, line 9 & EP, 417896, A1 & US, 5360783, A	1 - 11
X	JP, 56-92207, A (The Nisshin Oil Mills, Ltd.), July 25, 1981 (25. 07. 81), Page 2, upper left column, lines 7 to 11; example 1 (Span 85) (Family: none)	1 - 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search June 24, 1997 (24. 06. 97)	Date of mailing of the international search report July 1, 1997 (01. 07. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01924

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 55-36458, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), March 14, 1980 (14. 03. 80), Claim; page 2, lower right column, lines 8 to 16; example 1 & US, 4324781, A & DE, 2936265, A1	1 - 11
Y	JP, 4-18002, A (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), January 22, 1992 (22. 01. 92), Claim; page 2, lower left column, lines 16 to 18; examples 1 to 5 & EP, 456198, A1	1 - 11
Y	JP, 7-252103, A (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.), October 3, 1995 (03. 10. 95), Page 3, column 4, lines 4 to 7 (Family: none)	11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> A01N 25/00, 25/24, 43/50, 37/52

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> A01N 25/00, 25/24, 43/50, 37/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 4-352704, A (モンサント・ヨーロッパ・ソシエテ・アノニム) 7. 12月. 1992 (07. 12. 92), 請求項2, 実施例6及び7 & EP, 498785, A1	1-11
X	J P, 55-167204, A (花王石鹸株式会社) 26. 12月. 1980 (26. 12. 80), 特許請求の範囲, 第5頁左下欄第4行~第7頁最下行 (ファミリーなし)	1-11
X	J P, 3-130202, A (竹本油脂株式会社) 4. 6月. 1991 (04. 06. 91), 特許請求の範囲, 第5頁左下欄第12行~右下欄第6行, 第8頁左上欄第9行 & EP, 417896, A1 & US, 5360783, A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 06. 97

国際調査報告の発送日

01.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

唐木 以知良 印

4H

8018

電話番号 03-3581-1101 内線 3445



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 56-92207, A (日清製油株式会社), 25. 7月. 1981 (25. 07. 81), 第2頁左上欄第7~11行, 実施例1 (Span 85) (ファミリーなし)	1-11
Y	J P, 55-36458, A (住友化学工業株式会社), 14. 3月. 1980 (14. 03. 80), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第8~16行, 実施例1 & U S, 4324781, A & D E, 2936265, A1	1-11
Y	J P, 4-18002, A (保土谷化学工業株式会社), 22. 1月. 1992 (22. 01. 92), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第16~18行, 実施例1~5 & E P, 456198, A1	1-11
Y	J P, 7-252103, A (北興化学工業株式会社), 3. 10月. 1995 (03. 10. 95), 第3頁第4欄第4~7行 (ファミリーなし)	11